

## Bibliographic Information

**Improvement of the fluidity of polyurethane elastomers.** Werner, Frank; Bittner, Gerhard; Rombrecht, Hans Malte; Hackl, Christa. (BASF A.-G., Fed. Rep. Ger.). Ger. Offen. (1983), 15 pp. CODEN: GWXXBX DE 3132760 A1 19830303 Patent written in German. Application: DE 81-3132760 19810819. CAN 98:180893 AN 1983:180893 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

## Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 3132760	A1	19830303	DE 1981-3132760	19810819

## Abstract

The flow of thermoplastic urethane rubbers with mol. wt. >30,000 is improved by heating them with 0.01-10% alcs. and/or amines at 150-230° and shear rate 10-2000/s for 0.1-20 min. Thus, a polyurethane [30662-91-0] rubber (from butanediol-hexanediol-adipic acid polyester, 1,4-butanediol, and MDI) kneaded with 0.5% C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH [112-92-5] at 190° and shear rate 55/s for 2.5 min had melt viscosity 3400 Pa-s at 190°, compared with 4500 when the alc. was omitted.

↓  
stearyl

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3132760 A1**

⑤1 Int. Cl. 3:  
**C08 G 18/82**  
C 08 K 5/05  
C 08 K 5/17  
C 08 L 75/04

②1 Aktenzeichen:  
②2 Anmeldetag:  
④3 Offenlegungstag:

P 31 32 760.5  
19. 8. 81  
3. 3. 83

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:  
Werner, Frank, Dipl.-Chem. Dr., 6730 Neustadt, DE; Bittner,  
Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 2840 Diepholz, DE; Rombrecht,  
Hans Malte, Dipl.-Chem. Dr., 2844 Quernheim, DE; Hackl,  
Christa, 4515 Bad Essen, DE

*Dr. Frank Werner*

⑤4 **Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Polyurethan-Elastomeren**

Zur Verbesserung der Fließfähigkeit werden thermopla-  
stisch verarbeitbare Polyurethan-Elastomere mit Molekularge-  
wichten von größer als 30000 bei Temperaturen von 150 bis  
230° C und Schergeschwindigkeiten von 10 bis 2000 sek<sup>-1</sup> 0,1  
bis 20 Minuten lang mit Alkoholen Mono- und/oder Diaminen  
in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht  
der Polyurethan-Elastomeren, behandelt. (31 32 760)

DE 3132760 A1

DE 3132760 A1

19.08.81

3132760

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/035351

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Polyurethan-Elastomeren, dadurch gekennzeichnet, daß man thermoplastisch verarbeitbare Polyurethan-Elastomere mit Molekulargewichten von 30 000 bis 500 000 bei Temperaturen von 150° bis 230°C und Schergeschwindigkeiten von 10 bis 2000 sek<sup>-1</sup> 0,1 bis 20 Minuten lang mit Alkoholen, Mono- und/oder Diaminen behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkohole, Mono- und/oder Diamine in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyurethan-Elastomeren verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohole primäre Alkohole mit 1 bis 30 C-Atomen verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monoamine primäre und/oder sekundäre Monoamine mit 1 bis 30 C-Atomen verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monoamin Octadecylamin verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethan-Elastomeren in einem Extruder bei einer Schergeschwindigkeit von 10 bis 300 sek<sup>-1</sup> behandelt.

262/81 M/Ke 17.08.1981

19-08-81

3132760

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/035351

-2-

Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Polyurethan-Elastomeren

Die Herstellung von thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethan-Elastomeren aus höhermolekularen Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen, organischen Diisocyanaten und Kettenverlängerern ist bekannt. Je nach der Beschaffenheit der höhermolekularen Hydroxylverbindungen, der Diisocyanate und der Kettenverlängerer und je nach den angewandten Mengenverhältnissen werden Polyurethan-Kunststoffe mit unterschiedlichem Eigenschaftsbild erhalten. Thermoplastisch verarbeitbare Polyurethan-Elastomere können durch Spritzgießen, Extrudieren und Kalandrieren in eine endgültige Form gebracht werden. Dabei können Schwierigkeiten bei der Herstellung von großen Formkörpern mit komplizierten Konturen und langen Fließwegen auftreten, da die hohe Viskosität und begrenzte Fließfähigkeit der Elastomerschmelze die vollständige Ausfüllung der Form behindert. Wird versucht, durch höhere Verarbeitungstemperatur eine niedrigere Viskosität der Schmelze zu erreichen, so treten Zersetzungserscheinungen des Materials auf.

Es ist sehr schwierig, im Produktionsmaßstab reproduzierbare Polyurethan-Elastomere mit gleichförmigen physikalischen Eigenschaften zu erzeugen, wenn die Ausgangsverbindungen für die Polyurethansynthese in etwa äquimolarem Verhältnis umgesetzt werden müssen, d.h. bei einem NCO/OH-Verhältnis von 0,95 : 1 bis 1,10 : 1. Die Ursache für die mangelnde Reproduzierbarkeit der Eigenschaften von Polyurethanen liegt in einer Anzahl von möglichen Nebenreaktionen, welche von schwer zu kontrollierenden Parametern abhängen. Der wichtigste Parameter ist das NCO/OH-Verhältnis. Schon eine geringe Änderung im NCO/OH-Verhältnis

19.05.61

3132760

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/035351

- 3 -

führt zu großen Änderungen in den rheologischen Eigenschaften, wie Molekulargewicht und Schmelzeviskosität.

5 Um Polyurethan-Elastomere mit einheitlichen und reproduzierbaren rheologischen Eigenschaften und konstantem Molekulargewicht herzustellen und gleichzeitig die Allophanatbildung zu unterdrücken, wird nach Angaben der DE-AS 23 23 393 (GB 1 438 145) dem Reaktionsgemisch ein Kettenabbruchmittel in Form eines sekundären Alkohols zu-

10 gesetzt. Man erreicht dadurch zwar eine geringere, aber für viele Anwendungsgebiete noch zu große Streubreite der Schmelzeviskositätswerte.

15 Das gleiche gilt auch für die Verwendung von einwertigen Alkoholen, die in diesem Zusammenhang als Kettenabbrecher bezeichnet werden und u.a. in den deutschen Offenlegungsschriften 27 08 819 (US 4 098 772) 27 08 820 (US 4 080 314) und 27 08 821 (US 4 083 815) sowie den US-Patentschriften 3 350 361, 3 384 623, 3 425 973, 3 483 167, 3 761 439,

20 3 823 111 und 3 718 622 beschrieben werden.

Thermoplastische Polyurethan-Elastomere mit verbesserter Fließfähigkeit werden gemäß DE-OS 24 18 075 erhalten, wenn man pro Mol kettenverlängernde Diole 0,003 bis 0,08 Mol

25 eines monofunktionellen Kettenabbrechers der Formel ROH, R'NH<sub>2</sub> oder R'R''NH einsetzt und die Produkte nach dem Prepolymerverfahren herstellt. Dieses Verfahren weist ebenfalls gewisse Mängel auf, da die Viskositätssenkung nur in einem relativ engen Gesamtverhältnis von NCO/(OH+NH)-Gruppen eintritt.

30

Die US-PS 3 310 533 beschreibt ein Verfahren, bei dem die Polyadditionsreaktion durch Ausgießen und rasches Abkühlen des Reaktionsgemisches abgestoppt wird. Aber auch diese

35 Methode ist ungeeignet Polyurethan-Elastomere mit

19.08.51

3132760

BASF Aktiengesellschaft

-3-

O.Z. 0050/035351

-4-

definiertem Molekulargewicht herzustellen, da die Polyadditionsprodukte noch reaktive NCO-Gruppen aufweisen, die bei der Lagerung unter Molekulargewichtsvergrößerung abreagieren.

5

Die Aminolyse von Allophanat-, Urethan- und Estergruppen ist ebenfalls bekannt. So beschreiben die US-Patentschriften 4 146 699 und 4 156 768 Verfahren zur Molekulargewichtsverminderung von Polyurethanen, wobei man primäre oder sekundäre Amine in festes Polyurethan-Granulat eindiffundieren läßt und danach bei Temperaturen unter 120°C die Aminolyse durchführt. Da hierfür Diffusionszeiten von mehreren Tagen und Temperzeiten von etwa 20 Stunden benötigt werden, ist das Verfahren nicht nur technisch schwer realisierbar, sondern kostspielig. Es werden zwar geringere, aber in Abhängigkeit von der eindiffundierten Aminmenge nur weit streuende Viskositätswerte erzielt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, handelsübliche thermoplastisch verarbeitbare Polyurethan-Elastomere mit Molekulargewichten größer als 30 000 durch ein geeignetes Verfahren, gegebenenfalls mit Hilfe von Zusätzen so zu modifizieren, daß die Fließfähigkeit verbessert wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die Schmelzviskosität eines Polyurethan-Elastomeren auf definierte Werte erniedrigen und dadurch die Fließfähigkeit verbessern läßt, wenn man hochmolekulare Polyurethan-Elastomere bei erhöhten Temperaturen unter Einwirkung von Scherkräften mit Alkoholen und/oder Aminen behandelt.

35

190501

3132760

BASF Aktiengesellschaft

- 4 -  
- 5 -

O.Z. 0050/035351

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Polyurethan-Elastomeren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man thermoplastisch verarbeitbare Polyurethan-Elastomere mit Molekulargewichten von 30 000 bis ungefähr 500 000 oder darüber bei Temperaturen von 150 bis 230°C und Schergeschwindigkeiten von 10 bis 2000 sek<sup>-1</sup> 0,1 bis 20 Minuten lang mit Alkoholen, Mono- und/oder Diaminen behandelt.
- Handelsübliche thermoplastisch verarbeitbare Polyurethan-Elastomere, deren Fließfähigkeit mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verbessert werden kann, besitzen Molekulargewichte von ungefähr 30 000 bis 500 000 und darüber, vorzugsweise von 60 000 bis 130 000 und werden hergestellt durch Umsetzung von Polyolen mit Molekulargewichten über 400, organischen Diisocyanaten und Kettenverlängerungsmitteln mit Molekulargewichten unter 500 in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls Hilfsmitteln und Zusatzstoffen.
- Als Polyole mit Molekulargewichten über 400 eignen sich vorzugsweise Polyetherole und insbesondere Polyesterole. In Betracht kommen jedoch auch andere hydroxylgruppenhaltige Polymere, beispielsweise Polyesteramide, Polyacetale, Polycarbonate sowie Schwefel enthaltende Polykondensate. Die Polyole müssen zumindest überwiegend linear, d.h. im Sinne der Isocyanatreaktion difunktionell aufgebaut sein. Die genannte Polyole können als Einzelkomponenten oder in Form von Mischungen zur Anwendung kommen.
- Geeignete Polyetherole können dadurch hergestellt werden, daß man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das mehrere aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt.

100801

3132760

BASF Aktiengesellschaft

- 5 -

O.Z. 0050/035351

- 6 -

Als Alkylenoxide seien z.B. genannt Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin und 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Vorzugsweise Anwendung finden Ethylenoxid und Mischungen aus Propylenoxid und Ethylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole, wie N-Alkyl-diethanol, beispielsweise N-Methyl-diethanolamin und Dirole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden. Geeignete Polyetherole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans.

Vorzugsweise verwendet werden hydroxylgruppenhaltige Polytetrahydrofurane und Polyetherole aus Propylenoxid und Ethylenoxid, in denen mehr als 50 %, vorzugsweise 60 bis 80 % der OH-Gruppen primäre Hydroxylgruppen sind und bei denen zumindest ein Teil des Ethylenoxids als endständiger Block angeordnet ist.

Solche Polyetherole können erhalten werden, indem man z.B. an das Startermolekül zunächst das Propylenoxid und daran anschließend das Ethylenoxid polymerisiert oder zunächst das gesamte Propylenoxid im Gemisch mit einem Teil des Ethylenoxids copolymerisiert und den Rest des Ethylenoxids anschließend anpolymerisiert oder schrittweise zunächst einen Teil des Ethylenoxids, dann das gesamte Propylenoxid und dann den Rest des Ethylenoxids auf das Startermolekül aufpolymerisiert.

Die im wesentlichen linearen Polyetherole besitzen Molekulargewichte von 400 bis 8000, vorzugsweise 600 bis 6000 und insbesondere 800 bis 3000. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.



19.08.81

3132760

BASF Aktiengesellschaft

-6-

O.Z. 0050/035351

-7-

Geeignete Polyesterole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecansäure und vorzugsweise Adipinsäure in Betracht. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Zur Herstellung der Polyesterole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Carbonsäuren die entsprechenden Carbonsäurederivate, wie Carbonsäureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für die mehrwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, Propandiol-1,3 und Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder gegebenenfalls in Mischungen untereinander verwendet werden. Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Kondensationsprodukte von  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise  $\omega$ -Hydroxycapronsäure und vorzugsweise Polymerisationsprodukten von Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls substituierten  $\epsilon$ -Caprolactonen.

Als Polyesterole vorzugsweise verwendet werden Ethandiol-polyadipate, 1,4-Butandiol-polyadipate, Ethandiol-butan-  
diol-polyadipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykol-polyadi-  
pate, 1,6-Hexandiol-1,4-Butandiol-polyadipate und Poly-  
caprolactone.

10001

3132760

BASF Aktiengesellschaft

- 7 -

O.Z. 0050/035351

- 8 -

Die Polyesterole besitzen Molekulargewichte von 500 bis 6000, vorzugsweise von 800 bis 3000.

5 Hydroxylgruppen enthaltende Polyesteramide werden erhalten durch Polykondensation der obengenannten aliphatischen Dicarbonsäuren mit Alkanolaminen, wie z.B. Ethanolamin, oder mit Mischungen aus Glykolen und aliphatischen Diaminen mit 2 bis 6 C-Atomen, wie z.B. Ethylendiamin, 1,4-Butylendiamin oder 1,6-Hexamethylendiamin.

10 Geeignet sind ferner Polyacetale, wie Polyoxymethylene und vor allem wasserunlösliche Formale, die z.B. durch Polymerisation cyclischer Acetale, wie Trioxan oder aus Glykolen, wie z.B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,6-Hexamethylenglykol oder 4,4'-Dioxethoxy-diphenyl-propan-2,2  
15 und Formaldehyd hergestellt werden.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen Polykondensationsprodukte aus Diarylcarbonaten, wie z.B. Diphenylcarbonat und Diolen, wie z.B. Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol und Tetraethylenglykol oder Diolmischungen in Betracht.

25 Als Schwefel enthaltende Polykondensate seien beispielhaft genannt: Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst oder mit anderen Monomeren wie z.B. Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen. Je nach den mitverwendeten Comonomeren handelt es sich bei den Polykondensaten um beispielsweise Polythiomischether, Polythioetherester oder Polythioetheresteramide.  
30

Zur Herstellung der Polyurethan-Elastomeren eignen sich die an sich bekannten organischen Polyisocyanate. In Betracht  
35 kommen beispielsweise aliphatische, araliphatische und

19.08.61

3132760

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/035351

- 9 -

vorzugsweise cycloaliphatische und aromatische Diisocyanate.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate wie Ethylendiisocyanat, Propylen-1,2-diisocyanat, 1,4-Butylendiisocyanat, 1,8-Octamethylendiisocyanat und  
5 vorzugsweise 1,6-Hexamethylendiisocyanat; araliphatische Diisocyanate wie 1,3- und 1,4-Xylylendiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate, wie 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexylen-diisocyanat, 1,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, Hexahydrotolylen-2,4- und 2,6-diisocyanat und Mischungen  
10 dieser beiden Isomeren und 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan und aromatische Diisocyanate wie m-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie deren Gemische, 2,2'-, 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat sowie deren Gemische und Naphthalin-1,5-diisocyanat.  
15

Als Kettenverlängerungsmittel mit Molekulargewichten unter 500 kommen beispielsweise die oben bei der Polyesterolherstellung genannten Glykol in Betracht. Bevorzugt verwendet  
20 werden Ethylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6 und Hydrochinon- $\beta$ -dihydroxyethylether. Gegebenenfalls kann es auch zweckmäßig sein, Glykole einzusetzen, deren Kohlenwasserstoffkette Sauerstoff- oder Schwefelatome als Brückenglieder gebunden enthält, wie z.B. Di- oder  
25 Triethylenglykol und Thiodiglykol. Zugewogen sein können gegebenenfalls ferner Kettenverlängerungsmittel mit sekundären Hydroxylgruppen.

Zur Herstellung der Polyurethan-Elastomeren können Katalysatoren eingesetzt werden, die die Reaktion zwischen den  
30 NCO-Gruppen der Polyisocyanate und den Zerewitinoff aktiven Wasserstoffatomen der Polyole und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln beschleunigen. Beispielhaft genannt seien die nach dem Stand der Technik bekannten tertiären  
35 Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin,

1.08.81

3132760

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/035351

- 10 -

5 "N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethyl-piperazin, Diazabicyclo-  
-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie organische Metallver-  
bindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen, Zinnver-  
bindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat  
10 oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie  
Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die  
Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,001 bis  
0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen Polyol eingesetzt,  
gegebenenfalls kann jedoch auch auf den Zusatz von Kataly-  
satoren ganz verzichtet werden.

15 Selbstverständlich können zur Herstellung der Polyurethan-  
-Elastomeren auch Hilfsmittel und Zusatzstoffe mitverwendet  
werden. Beispielhaft genannt seien Hydrolyseschutzmittel,  
20 Stabilisatoren gegen Licht, Hitze oder Verfärbungen, Anti-  
oxidantien, Farbstoffe, Farbpigmente anorganische und or-  
ganische Füllstoffe.

20 Zur Herstellung der Polyurethan-Elastomeren werden die  
Mengenverhältnisse der Reaktanten so gewählt, daß das Mol-  
verhältnis zwischen Polyisocyanat und der Summe aus Polyol  
und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmittel zwischen  
0,9 und 1,1, vorzugsweise zwischen 0,95 und 1,05 liegt.

25 Die erhaltenen Polyurethan-Elastomeren, die Molekularge-  
wichte von ungefähr 30.000 bis ungefähr 500.000 und darüber,  
vorzugsweise von 60.000 bis 130.000 besitzen, werden nach  
dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Verbesserung der Fließ-  
fähigkeit mit Alkoholen, Mono- und/oder Diaminen behandelt.  
30 Eine starke Verbesserung der Fließfähigkeit wird insbesondere  
durch den Zusatz von Monoaminen erzielt, so daß diese Ver-  
bindungen vorzugsweise Anwendung finden. Durch die Di-  
funktionalität und die damit verbundene Vernetzung der Poly-  
urethan-Elastomere, wird bei Verwendung von Diaminen die

35

19-08-61

3132760

BASF Aktiengesellschaft

- 20 -

O.Z. 0050/035351

- 11 -

Fließfähigkeit weniger stark verbessert. Aufgrund der geringeren Reaktivität von Alkoholen ist auch hier die Fließfähigkeitsverbesserung geringer als bei Monoaminen. Je nach Wirksamkeitsgrad werden die Alkohole, Mono- und/oder Diamine in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyurethan-Elastomeren, bei der thermoplastischen Verarbeitung zugesetzt.

Als Alkohole im Sinne der Erfindung sind geradkettige oder verzweigt-kettige Alkanole mit 1 bis 30, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen zu verstehen, die gegebenenfalls noch sekundäre Hydroxylgruppen oder Heteroatome, wie Schwefel oder Sauerstoff als Brückenglieder gebunden enthalten können. Vorzugsweise verwendet werden Alkohole mit Siedepunkten über 240°C. Niedersiedende Alkohole werden dem Polyurethan-Elastomeren zweckmäßigerweise unter erhöhtem Druck in der Verarbeitungsmaschine einverleibt.

Als Alkohole seien beispielhaft genannt: Methanol, n-Propanol, n-Hexanol, n-Octanol, n-Nonanol, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Octadecanol, Glycerinmonostearat und Ethylenglycolmonomethylether. Vorzugsweise verwendet werden n-Dodecanol und n-Octadecanol.

Geeignete Mono- und Diamine besitzen die Formeln  $R-NH_2$ ,  $RR'-NH$  und  $H_2N-R''-NH_2$  in denen bedeuten: R und R' gleiche oder verschiedene, lineare oder verzweigte, gegebenenfalls noch Sauerstoff und/oder Schwefel als Heteroatome enthaltende Alkylreste mit 1 bis 30, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Acrylreste mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen und R''-Alkylengruppen mit 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylreste mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, Im einzelnen seien beispielhaft genannt Monoamine, wie Butylamin, Dibutylamin, Hexylamin, n-Ethylhexylamin, Decylamin, Octadecylamin, N-Methyloctadecylamin und Diamine, wie Hexamethyldiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexyl-

Methan und 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan. Vorzugsweise verwendet werden Octadecylamin und 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan.

- 5 Entsprechend den Alkoholen werden bevorzugt Mono- und/oder Diamine mit Siedepunkten über 240°C eingesetzt. Bei Verwendung von niedrigsiedenden Mono- und/oder Diaminen wird ebenfalls gegebenenfalls unter erhöhtem Druck gearbeitet.
- 10 Die Alkohole, Mono- und/oder Diamine können zunächst auf das Polyurethan-Elastomergranulat aufgetrommelt oder unmittelbar bei der Verarbeitung in der Verarbeitungsmaschine zudosiert werden. Die Verweilzeiten in den Verarbeitungsmaschinen betragen 0,1 bis 20 Minuten, vorzugsweise 0,5 bis 10 Minuten
- 15 bei Verarbeitungstemperaturen von 150 bis 230°C, vorzugsweise 190 bis 210°C und Schergeschwindigkeiten von 10 bis 2000 sek<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 10 bis 300 sek<sup>-1</sup>. Gebräuchliche Verarbeitungsmaschinen sind beispielsweise Kneter oder Extruder. Die Erniedrigung der Schmelzeviskosität und
- 20 Verbesserung der Fließfähigkeit kann durchgeführt werden bei der Konfektionierung des Polyurethan-Elastomeren oder bei der Verarbeitung des Polyurethan-Elastomergranulates zu Formkörpern, d.h. beim Spritzgießen, Extrudieren, Schlauchfolienblasen, Hohlkörperblasen, Kalandrieren u.s.w.
- 25 Die erfindungsgemäß hergestellten thermoplastischen Polyurethan-Elastomere können in Form von Lösungen auch als Beschichtungsmittel Anwendung finden.

30 Beispiel 1

Ein Polyesterpolyurethan-Elastomer, bestehend aus einem Butandiol-Hexandiol-Polyadipat, Butandiol-1,4 und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat wird auf einem Buss-Ko-Kneter PR 46

35 bei 190°C Masstemperatur, einer Schergeschwindigkeit von

19-08-81

3132760

BASF Aktiengesellschaft

- 12 -

O.Z. 0050/035351

- 13 -

55 s<sup>-1</sup> und einer Verweilzeit im Knetzer von 2,5 Minuten konfektioniert. Die Schmelzeviskosität der Probe betrug 4500 Pas bei 190°C Meßtemperatur und einer Schergeschwindigkeit von 55 s<sup>-1</sup>.

5

- a) Das obengenannte Polyester-polyurethan-Elastomer wurde nach Zugabe von 0,5 Gew.-% Octadecanol, bezogen auf das Elastomer, unter den gleichen Reaktionsbedingungen extrudiert. Die Schmelzeviskosität betrug 3400 Pas bei 190°C.

10

#### Beispiele 2 bis 6

Verfährt man analog den Angaben des Beispiels 1a, variiert jedoch die Art und Menge des Alkohols, Mono- oder Diamins, so erhält man die in der folgenden Tabelle genannten Schmelzeviskositäten.

20	Beispiele	Alkohol, Mono- oder Diamine		Schmelzeviskosität Pas bei 190°C und 55 s <sup>-1</sup>
		Art	Menge Gew.-%	
25	2	Octadecanol	1,0	2700
	3	Octadecylamin	0,3	3400
	4	"	1,0	1700
	5	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan	0,3	2600
	6	"	0,6	1600

30

35

08-81

3132760

BASF Aktiengesellschaft

- 13 -

O.Z. 0050/035351

- 14 -

Beispiel 7

Ein Polyesterpolyurethan-Elastomer, hergestellt aus einem Butandiol-Hexandiol-Polyadipat, Butandiol-1,4 und 4,4'-Di-phenylmethan-diisocyanat mit einer Schmelzeviskosität von 2400 Pas bei 190°C Meßtemperatur und einer Schergeschwindigkeit von 55 s<sup>-1</sup> wird analog den Angaben von Beispiel 1a mit 0,5 Gew.-% Hexamethylendiamin konfektioniert. Die Schmelzeviskosität betrug 2000 Pas bei 190°C und 55 s<sup>-1</sup>.

10

15

20

25

30

35

14





P.B.5818 - Patentaan 2  
2280 HV Rijswijk (ZH)  
☎ +31 70 340 2040  
TX 31651 epo nl  
FAX +31 70 340 3016

Europäisches  
Patentamt

Zweigstelle  
in Den Haag  
Recherchen-  
abteilung

European  
Patent Office

Branch at  
The Hague  
Search  
division

Office européen  
des brevets

Département à  
La Haye  
Division de la  
recherche

Dr. Lensch

Perchenek, Nils, Dr.  
Bayer AG  
KB-RP Patente und Lizenzen  
51368 Leverkusen  
ALLEMAGNE

KB - RP  
Patente und Lizenzen

29. Aug. 2002

EINGANG  
BAYER AG LEVERKUSEN

Datum/Date

29.08.02

Zeichen/Ref./Réf.

MO 6366-EP

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°.

02010148.1-2115-

Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire

Bayer Corporation

## COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

The following specifications given by the applicant have been approved by the Search Division:

☒ abstract

☒ title

☐ The abstract was modified by the Search Division and the definitive text is attached to this communication.

The following figure will be published together with the abstract: NONE

020829038 MO 6366 EEP LE 29.09.2002 RULE 56

## REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.





DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
D, X ✓	US 5 491 211 A (RIECK JAMES N ET AL) 13 February 1996 (1996-02-13) * column 3, line 13 - line 16 * * column 3, line 44 - line 53; example 1 * * column 3, line 58 - line 67; example 2 *	1-12 <i>B1 Art submitter</i>	C08G18/83 C08G18/82
A ✓	DE 31 32 760 A (BASF AG) 3 March 1983 (1983-03-03) * page 12, line 30 - page 13, line 10; example 1 * * claims 1,7 *	1-12	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
			C08G
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search MUNICH		Date of completion of the search 20 August 2002	Examiner Öhm, M
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT  
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 02 01 0148

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

20-08-2002

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date	
US 5491211	A	13-02-1996	CA	2148881	A1	15-12-1995	
			DE	69509826	D1	01-07-1999	
			DE	69509826	T2	07-10-1999	
			EP	0687695	A1	20-12-1995	
			JP	8165324	A	25-06-1996	
<hr/>							
DE 3132760	A	03-03-1983	DE	3132760	A1	03-03-1983	
<hr/>							